

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 29 JUL 2004

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B020101PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/08479	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31.07.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01.08.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J31/20		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags

27.02.2004

Datum der Fertigstellung dieses Berichts

28.07.2004

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Härtinger, S

Tel. +49 89 2399-8289



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-13 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-6 eingegangen am 18.05.2004 mit Schreiben vom 14.05.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung, Seiten:
 - ☐ Ansprüche, Nr.:
 - ☐ Zeichnungen, Blatt:
5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-6
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Abschnitt I:

1. Geänderte Ansprüche 1-6 wurden eingereicht, die aus der Kombination der ursprünglichen Ansprüche 1, 3 und 4 hervorgehen. Die Änderungen betreffen Einschränkungen hinsichtlich der Parameter M, R und X, die als zulässig erachtet werden.

Abschnitt V:

1. Die Anmeldung betrifft im wesentlichen die Cobalt katalysierte Carbonylierung von Oxiranen, welche durch ein spezielles Katalysatorsystem gekennzeichnet ist. Das in den geänderten Ansprüchen definierte Verfahren wurde dahingehend beschränkt, daß es zusätzlich zu einem konventionellen Cobalt Katalysator eine weitere Komponente aufweist, die durch die allgemeine Formel " Mx_xR_{n-x} " beschrieben ist, worin M für Aluminium, Magnesium oder Zink und worin X für Chlor, Brom, Jod, Sulfonat, Oxid, C1-32-Alkoxide oder Amid stehen. Die weiteren Ansprüche betreffen das Katalysatorsystem per se, Verfahren zur Herstellung bzw die Verwendung des selben.

Der relevante Stand der Technik ist im Internationalen Recherchenbericht (ISR) aufgeführt.

- D1: GETZLER Y D Y L ET AL: 'SYNTHESIS OF BETA-LACTONES: A HIGHLY ACTIVE AND SELECTIVE CATALYST FOR EPOXIDE CARBONYLATION' JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 124, Nr. 7, 2002, Seiten 1174-1175, XP002258049 ISSN: 0002-7863 in der Anmeldung erwähnt
- D2: LEE J T ET AL: 'SYNTHESIS OF BETA-LACTONES BY THE REGIOSELECTIVE, COBALT AND LEWIS ACID CATALYZED CARBONYLATION OF SIMPLE AND FUNCTIONALIZED EPOXIDE' JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 66, Nr. 17, 2001, Seiten 5424-5426, XP002258050 ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt
- D3: MAHADEVAN V ET AL: '[LEWIS ACID]_n[Co(CO)₄]_n- COMPLEXES: A VERSATILE CLASS OF CATALYSTS FOR CARBONYLATIVE RING EXPANSION OF EPOXIDES AND AZIRIDINES' ANGEWANDTE CHEMIE.

INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 41, Nr. 15, 2002, Seiten 2781-2784, XP002258051 ISSN: 0570-0833 in der Anmeldung erwähnt

- D4: MOLNAR F ET AL: 'MULTISITE CATALYSIS: A MECHANISTIC STUDY OF BETA-LACTONE SYNTHESIS FROM EPOXIDES AND CO-INSIGHTS INTO A DIFFICULT CASE OF HOMOGENEOUS CATALYSIS' CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, Bd. 9, Nr. 6, 2003, Seiten 1273-1280, XP002258052 ISSN: 0947-6539 in der Anmeldung erwähnt
- D5: GB-A-1 020 575
- D6: FURUKAWA J ET AL: 'COPOLYMERIZATION OF CARBON MONOXIDE WITH ALKYLENE OXIDE' MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, HUTHIG UND WEPF VERLAG, BASEL, CH, Bd. 89, 1965, Seiten 263-268, XP009001879 ISSN: 0025-116X in der Anmeldung erwähnt
- D7: US-A-3 260 738
- D8: DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN, XP002258053 & KOWALCZUK M ET AL: 'SYNTHESIS OF NEW GLYCIDYLOXYPROPIOLACTONES' POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, Bd. 55, Nr. 9, 1981, Seiten 1965-1967,
- D9: US-A-4 620 033
- D10: US-A-6 084 124
- D11: WO-A-02 12161
- D12: WO-A-03 050154

Die Dokumente D3, D4 und D12 wurden zwischen der Priorität und dem Anmeldetag veröffentlicht und gehören somit nicht zu dem Stand der Technik gemäß PCT. Sie werden in diesem internationalen vorläufigen Prüfungsverfahren nicht weiter berücksichtigt, können jedoch unter bestimmten Voraussetzungen im Regionalverfahren vor dem Europäischen Patentamt zur Beurteilung der Neuheit und ggf. der erfinderischen Tätigkeit herangezogen werden.

2. Neuheit:

Das Katalysatorsystem, das im geänderten Anspruch 4 hinsichtlich der Parameter M, R und X eingeschränkt wurde, scheint im Lichte des gegenüber D6 definierten Disclaimers, neu zu sein. Keines der Dokumente offenbart Katalysatoren, die insbesondere durch Kombination von M, R und X gekennzeichnet sind. Die Neuheit gegenüber D1 ergibt sich hierbei aus der Beschränkung von R und M. Die in Anspruch 4 explicit ausgenommene Katalysatorkombination ist in D6 als Polymerisationskatalysator vorbeschrieben. Anspruch 1, der auf die Herstellung



von Lactonen gerichtet ist und den aus D6 bekannten Katalysator im Herstellungskatalysator umfaßt, ist demnach ebenso neu gegenüber D6.

Der beanspruchte Gegenstand scheint somit die Neuheitserfordernisse von Art. 33(2) PCT erfüllt zu haben.

3. Die Rolle von Cobalt-haltigen Katalysatoren in der Carbonylierung von Oxiranen ist im Stand der Technik vorbeschrieben (siehe beispielsweise, D11: Seite 5, wo $\text{Co}(\text{CO})_4$ - als katalytisch aktive Spezies genannt wird). Ebenso ist allgemein bekannt, daß die Cobalt in unterschiedlicher Weise in die Reaktion eingebracht werden kann, da sich Carbonyl-Komplexe mit diesem Metall in einfacher Weise ergeben (siehe beispielsweise, D11: Seiten 10-11). Dicobaltoctacarbonyl wird häufig als der bevorzugte Katalysator in der zitierten Literatur verwendet. Die technische Bedeutung der erfindungsgemäßen Komponente "B" mit der Formel (I) liegt daher in einem "Promotor" für die Carbonylierungsreaktion. Im allgemeinen wurden Lewis Säuren (siehe D1 und D2) bislang als derartige "Promotoren" vorgeschlagen.

Ausgehend von D2 (oder D1) als nächstliegendem Stand der Technik, bestand die Aufgabe, ein alternatives und ggf. hinsichtlich des Verfahrensaufwandes oder Effizienz verbessertes Herstellungsverfahren für Lactone bereitzustellen.

Die anmeldungsgemäßen Tabellen belegen, daß mit dem beanspruchten Katalysatorsystem gegenüber D2 und D1 eine verbesserte Ausbeute erzielt wird. Die Aufgabe wird daher als gelöst angesehen.

Der Fachmann, der die Aufgabe durch weitere Katalysatorsysteme zu lösen suchte, wurde durch D1 und/oder D2 nicht gelehrt, daß durch den Austausch von Zinn, Bor, Fluor, Imino-haltigen "Promotoren" gegen andere Lewis Säuren, wie die erfindungsgemäß verwendeten AlMe_3 und AlOi-Pr , technisch geeignete bzw. verbesserte Katalysatoren erhältlich sind. Im besonderen scheint es keine auf die Kombination der anspruchsgemäßen Parameter M, R und X gerichtete Lehre zu geben, sodaß die erfindungsgemäße Lösung nicht durch den Stand der Technik nahegelegt erscheint. Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 6 scheint daher die Erfordernisse von Art. 33(3) PCT erfüllt zu haben.

Geänderte Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

- 10 a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und
b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B



(I)

15 mit der Bedeutung

M Al, Mg oder Zn,

20 R Wasserstoff oder C₁₋₃₂-Alkyl, C₂₋₂₀-Alkenyl, C₃₋₂₀-Cycloalkyl, C₆₋₁₈-Aryl, C₇₋₂₀-Aralkyl oder C₇₋₂₀-Alkaryl bedeutet, wobei außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können,

X Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C₁₋₃₂-Alkoxid oder Amid,

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,

25 x Zahl im Bereich von 0 bis n,

wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt,

als Katalysator eingesetzt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A so gewählt ist, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B $\text{AlCl}_x\text{R}_{3-x}$ ist mit x Zahl von 0 bis 3 und R C_{1-6} -Alkyl.
4. Katalysator, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist, mit Ausnahme der
5 Kombination $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Co}(\text{acac})_3$.
5. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 4 durch Vermischen der Komponenten A und B.
- 10 6. Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 4 in Carbonylierungsreaktionen.